

2016 年度 修士論文要旨

α - Al_2O_3 中の遷移金属イオンにおける電荷移動遷移の 系統的第一原理計算および計算条件の最適化

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 小笠原研究室 竹村 翔太

【緒言】蛍光体は外部からのエネルギー励起により発光する物質であり、その励起源が遮断されるとその発光はマイクロ秒、長いものでもミリ秒のスケールで減衰、消光する。しかしながら、長残光蛍光体は励起源遮断後も数秒から数十時間も発光することが可能な物質であり、時計の文字盤や緊急避難用の標識等に用いられている。京都大学の上田らは白色 LED の黄色蛍光体として広く利用されている $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ において、Al の一部を Ga 置換することによって起きる消光を、 $\text{Ce}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ の光伝導度測定を行うことで解明した。その機構は Ga 濃度の増加に伴い、伝導帯が低エネルギーシフトすることによって、Ce の 4f から 5d 準位に励起された電子が伝導帯へ移動する光イオン化であった¹⁾。上田らは、この光イオン化による電子移動が長残光蛍光体にとって重要な機構であると考え、青色蓄光可能な $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 長残光蛍光体を開発した²⁾。そのメカニズムにおいて、添加された Cr の 3d 軌道が電子を捕獲するトラップ準位として作用し、Cr を添加していないものに比べてその残光特性を大幅に向上させた。バンドギャップ中のトラップ準位の位置を制御することにより残光特性も制御でき、賦活する遷移金属を変えると容易にトラップ準位を変化させることができるため、バンドギャップ中のトラップ準位の位置を予測することは、賦活した金属をトラップ中心として用いる長残光蛍光体の材料設計に非常に重要であるといえる。クラスター法による第一原理計算ではバンドギャップエネルギーを精確に見積もるのは難しく、伝導帯とトラップ準位間のエネルギーは直接求められない。しかし価電子帯からの電荷移動遷移エネルギーを求めることにより、バンドギャップ中の添加遷移金属の不純物準位を予測することができる。精確に不純物準位を予測するには、定量的に電荷移動遷移エネルギーを再現する計算方法の確立が必要である。そのため本研究では、配置間相互作用法(Configuration Interaction Method)に基づく相対論 DVME 法³⁾による電荷移動遷移エネルギーの計算、及びその計算条件の最適化を目的として、 α - Al_2O_3 中の種々の遷移金属イオンにおける LMCT(Ligand to Metal Charge Transfer) エネルギーを第一原理計算により求め、報告されている実験値と比較した。ただし、本研究では、LMCT エネルギーを、基底多重項状態($2p^63d^n$)のエネルギーと、励起多重項状態($2p^35d^{n+1}$)の最低エネルギーの差で定義した。

【計算手法】 α - Al_2O_3 の結晶構造データ⁴⁾よりアルミニウムと第一近接酸素からなる対称性 C_3 の 7 原子クラスターを構築し、 Al^{3+} イオンを種々の 3 価遷移金属イオン(Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+}) に置換した。密度汎関数理論と LCAO 近似に基づく相対論 DV-X α 分子軌道法、及び、配置間相互作用法に基づく相対論 DVME 法により、価電子帯上端に対応する最も高エネルギーの酸素 2p 主成分軌道から遷移金属 3d 主成分軌道への LMCT 遷移エネルギーを計算した。計算の際にはクラスターモデルの周囲の原子位置に点電荷を配置することにより有効マーデルングポテンシャルを、Shannon の結晶半径を用いることにより、種々の遷移金属イオンで置換した際の格子緩和の影響をそれぞれ考慮した。また、線形結合させるスレーター行列式の数の不足に起因するエネルギーの過大評価の補正として CDC (配置依存補正) を行い、その最適化も行った。さらに、スレーター行列式を構成する分子軌道波動関数の影響を基底状態、遷移状態、励起状態

のそれぞれに変化させて CI 計算を行うことによって解析した。

【結果と考察】報告されている実験値^{5,6)}および本研究で最適化された条件で計算された LMCT エネルギーから、エネルギーダイアグラムを構築した。その結果から LMCT エネルギーが報告されている実験値、エネルギー変化の傾向を共に、非常によく再現していた。CDC, および, Shannon の結晶半径に基づく格子緩和を行うことで単純な CI 計算の結果から実験値の再現性を大幅に向上させることができ、補正の最適化を行うことでエネルギー値、エネルギー変化の傾向も改善することができた。CI 計算に用いる分子軌道波動関数を変化させて計算を行った結果、多重項分裂に与える影響は小さく、2p-3d 電子間の反発に与える影響が大きいことがわかった。全体的なエネルギーの過小評価においては、結晶半径に基づく格子緩和の影響が大きすぎる可能性があるため構造最適化が改善策として考えられる。Fe におけるエネルギーの過大評価は、反平行スピン同士の電子相関が十分に考慮されておらず、スピン分極の影響が過大評価されているためと考えられる。

1) J. Ueda, S. Tanabe, T. Nakanishi, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 053102.

2) J. Ueda, K. Kuroishi, S. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 101904.

3) K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, *Phys. Rev. B.* **2001**, *64*, 115413.

4) E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, N. Ishizawa, Y. Satow, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **1993**, *49*, 973.

5) B. R. Namozov, R. I. Zakharchenya, M. P. Korobkov, *Phys. Solid State.* **1998**, *40*, 599.

6) H. H. Tippins, *Phys. Rev. B.* **1970**, *1*, 126.